

ORGANIC EL ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

Publication number: JP7169569 (A)

Publication date: 1995-07-04

Inventor(s): KAWAMURA HISAYUKI; HIRONAKA YOSHIO

Applicant(s): IDEMITSU KOSAN CO

Classification:

- international: H05B33/04; H01L51/50; H05B33/10; H05B33/04; H01L51/50; H05B33/10; (IPC1-7): H05B33/04; H05B33/10

- European:

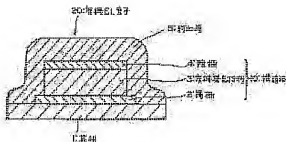
Application number: JP19930343925 19931217

Priority number(s): JP19930343925 19931217

Abstract of JP 7169569 (A)

PURPOSE: To prevent the degradation caused by heat at sealing layer forming time, and maintain a stable light emitting characteristic over a long period of time by layering a sealing layer forming monomer outside of a structure body by evaporation/polymerization, and forming a sealing layer.

CONSTITUTION: A structure body 10 constituted by sandwiching an organic light emitting material between a pair of mutually opposing electrodes 2 and 4 whose at least one is transparent or semitransparent, is arranged on a substrate 1. A sealing layer 5 by layering and forming a sealing layer forming monomer by evaporation-polymerization, is arranged outside of the substrate 1 and the structure body 10. A polymerization temperature in this evaporation-polymerization is preferable to be not more than 300 deg.C. The sealing layer forming monomer is preferable to be a monomer selected from a group composed of an epoxy monomer, a cinnamic acid ester monomer and a carbene monomer.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

Family list

1 application(s) for: JP7169569

1 ORGANIC EL ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

Inventor: KAWAMURA HISAYUKI ; HIRONAKA YOSHIO **Applicant:** IDEMITSU KOSAN CO

EC: **IPC:** H05B33/04; H01L51/50; H05B33/10; (+5)

Publication info: JP7169569 (A) — 1995-07-04

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-169569

(43) 公開日 平成7年(1995)7月4日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 5 B 33/04
33/10

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-343925

(22) 出願日 平成5年(1993)12月17日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 川村 久幸

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株
式会社内

(72) 発明者 弘中 義雄

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株
式会社内

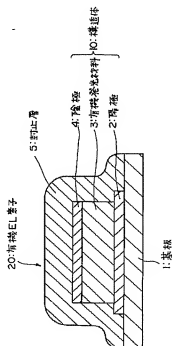
(74) 代理人 弁理士 渡辺 喜平 (外1名)

(54) 【発明の名称】 有機EL素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 封止層形成時の熱による劣化を防止し、長期に亘って安定な発光特性が維持されるとともに、長寿命の有機EL素子を提供する。

【構成】 一对の電極間2、4に有機発光材料3を挟持してなる構造体10を基板1上に配設し、その構造体10の外側に、封止層形成モノマーを蒸着重合によって積層し、封止層5を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 その少なくとも一方が透明または半透明の互いに向向する一対の電極間に有機発光材料を挟持してなる構造体、およびその構造体の外側に形成された封止層を有する有機EL素子において、

前記封止層が、封止層形成モノマーを蒸着重合によって前記構造体の外側に積層、形成してなるものであることを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】 前記蒸着重合における重合温度が、30℃以下であることを特徴とする請求項1記載の有機EL素子。

【請求項3】 前記封止層形成モノマーが、エポキシ系モノマー、ケイ皮酸エステル類モノマーおよびカルベン類モノマーからなる群から選ばれた一以上のモノマーからなるものであることを特徴とする請求項1又は2記載の有機EL素子。

【請求項4】 前記封止層の厚さが、 μm ～1mmであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の有機EL素子。

【請求項5】 その少なくとも一方が透明または半透明の互いに向向する一対の電極間に有機発光材料を挟持してなる構造体の外側に、封止層を形成する有機EL素子の製造方法において、

前記構造体の外側に封止層を形成する工程が、封止層形成モノマーを蒸着重合によって前記構造体の外側に積層する工程を含むものであることを特徴とする有機EL素子の製造方法。

【請求項6】 前記蒸着重合における重合温度が、30℃以下であることを特徴とする請求項5記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項7】 前記封止層形成モノマーが、エポキシ系モノマー、ケイ皮酸エステル類モノマーおよびカルベン類モノマーからなる群から選ばれた一以上のモノマーからなるものであることを特徴とする請求項5または6記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項8】 前記封止層の厚さが $1\mu\text{m}$ ～1mmであることを特徴とする請求項5～7のいずれか1項記載の有機EL素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機EL（電界発光）素子に関する。さらに詳しくは、主に、情報産業機器用の各種ディスプレイや発光素子に好適に用いられる、長期に亘って安定な発光特性が維持され、長寿命の有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】EL素子には無機EL素子と有機EL素子とがあり、いずれのEL素子も自己発光性であるために視認性が高く、また完全固体素子であるために耐衝撃性に優れるとともに取扱いが容易である。このため、グ

ラフィックディスプレイの画素やテレビ画像表示装置の画素、または面光源等としての研究開発および実用化が進められている。

【0003】有機EL素子は、互いに向向する2つの電極の間に有機物を挟持する構造体であり、有機物はさらに発光層、正孔注入層／発光層、発光層／電子注入層、正孔注入層／発光層／電子注入層のような積層体か、または、正孔注入材料と電子注入材料のうち少なくとも一つと発光材料とを混合した構造になっている。電極は通常陰極にはYb、Mg、Al、Inなどの仕事関数の小さな物質が用いられ、陽極にはAu、Ni、ITOなどの仕事関数が大きな物質が用いられる。また発光面側の電極は発光した光を通すように透明または半透明である。

【0004】このような有機EL素子は、発光材料に注入された電子と正孔とが再結合するときに生じる発光を利用するものである。このため有機EL素子は、発光層の厚さを薄くすることにより例えば、4.5Vという低電圧での駆動が可能で応答も速いといった利点や輝度が注入電流に比例するために高輝度のEL素子を得ることができるといった利点を有している。また、発光材料の蛍光性の有機固体の種類を変えることにより、青、緑、黄、赤の可視域すべての色で発光を得ることができる。有機EL素子は、このような利点、特に低電圧での駆動が可能であるという利点を有していることから、現在、実用化のために研究が続けられている。

【0005】ところで、有機EL素子の発光材料や正孔注入材料、電子注入材料である有機固体は水分、酸素等に侵され易い。また、有機固体上に設けられる電極（対向電極）は、酸化により特性が劣化する。このため、従来の有機EL素子を大気中で駆動させると発光特性が急激に劣化する。したがって、実用的な有機EL素子を得るためには有機固体に水分や酸素が侵入しないように、また、対向電極が酸化されないように、素子を封止して長寿命化を図る必要がある。

【0006】このような有機EL素子の封止法としては、気相重合法でバラキシレンの薄膜を膜厚0.1～20μmで有機EL素子の上に設ける方法（特開平4-137483号公報、および同5-101886号公報）が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、この方法はオレフィンを重合させるために高熱（700℃以上）によって反応させる必要があった。有機EL素子は熱に弱いので、気相中で反応させるとはいえ、放射熱による素子の劣化が問題となっていた。本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、封止層形成時の熱による劣化を防止し、長期に亘って安定な発光特性が維持されとともに、長寿命の有機EL素子を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】その少なくとも一方が透明または半透明の互いに向向する一対の電極間に有機発光材料を挟持してなる構造体、およびその構造体の外側に形成された封止層を有する有機EL素子において、前記封止層が、封止層形成モノマーを蒸着重合によって前記構造体の外側に積層、形成してなるものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0009】また、前記蒸着重合における重合温度が、300℃以下であることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0010】また、前記封止層形成モノマーが、エポキシ系モノマー、ケイ皮酸エステル類モノマーおよびカルベン類モノマーからなる群から選ばれた一以上のモノマーからなるものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0011】また、前記封止層の厚さが、1μm～1mmであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0012】また、その少なくとも一方が透明または半透明の互いに向向する一対の電極間に有機発光材料を挟持してなる構造体の外側に、封止層を形成する有機EL素子の製造方法において、前記構造体の外側に封止層を形成する工程が、封止層形成モノマーを蒸着重合によって前記構造体の外側に積層する工程を含むものであることを特徴とする有機EL素子の製造方法が提供される。

【0013】また、前記蒸着重合における重合温度が300℃以下であることを特徴とする有機EL素子の製造方法が提供される。

【0014】また、前記封止層形成モノマーがエポキシ系モノマー、ケイ皮酸エステル類モノマーおよびカルベン類モノマーからなる群から選ばれた一以上のモノマーからなるものであることを特徴とする有機EL素子の製造方法が提供される。

【0015】さらに、前記封止層の厚さが1μm～1mmであることを特徴とする有機EL素子の製造方法が提供される。

【0016】以下、本発明の有機EL素子およびその製造方法を具体的に説明する。本発明の有機EL素子は、その具体例を図1に示すように、その少なくとも一方が透明または半透明の互いに向向する一対の電極2、4間に有機発光材料3を挟持してなる構造体10を基板1上に設け、その基板1およびその構造体10の外側に封止層形成モノマーを蒸着重合によって積層、形成した封止層5を有している。以下、各構成要素について順次説明する。

【0017】1. 構造体

本発明に用いられる素子の構造体の構成は、特に限定されるものではなく任意の構成を採ることができる。たとえば、陽極/発光層/陰極、陽極/正孔注入層/発光層/陰極、陽極/発光層/電子注入層/陰極、又は陽極/

正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極を挙げることができる。また各層が複数の層の積層体でもよいし、複数の材料の混合層でもよい。これらの有機物各層はたとえば特願平5-028659号に提案された有機物を入れた容器を電子線により加熱して、その有機物をその容器から蒸発させ、かつ、その蒸発させた有機物を一方の電極上に堆積させて有機物層を形成する方法を用いて形成することができる。各層の厚さは特に限定されるものではない。陰極の電極を除いた各層の厚さは通常5nm～5μmである。また材料は通常有機EL素子に使われるものなら特に限定されない。以下、具体的に、陽極/正孔注入輸送層/発光層/電子注入輸送層/陰極からなる有機EL素子の構造体の各構成について説明する。

【0018】①基板

本発明に用いられる有機EL素子の構造体は、基板上にて形成することが好ましい。本発明に用いられる基板は、透明性を有するものが好しく、具体的にはガラス、透明プラスチック、石英などを挙げることができる。

【0019】②電極

本発明に用いられる電極は、その少なくとも一方が透明または半透明の互いに向向する一対の電極（陽極及び陰極）からなる。透明または半透明とするのは透光性を得るためである。

②-1陽極

本発明に用いられる有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものを好適に用いることができる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、ITO、SnO₂、ZnOなどの誘電性を有した透明材料または半透明材料を挙げることができる。該陽極は、これらの極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作成することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下とすることが好ましい。さらに該膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは10～200nmの範囲で選ぶことができる。

【0020】②-2陰極

一方、陰極としては、仕事関数の小さい（4eV以下）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものを好適に用いることができる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウムカリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、Al/（Al₂O₃）、インジウム、希土類金属などを挙げることができる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作成することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下とするこ

とが好ましく、膜厚は通常10nm～1μm、好ましくは50～200nmの範囲で選ぶことができる。なお、このEL素子においては、該陽極又は陰極のいずれか一方を透明又は半透明とすることが、電極自体が発光を透過して、発光の取り出し効率を向上させるため好ましい。

【0021】③発光層

発光層の材料として使用可能な有機化合物としては、特に限定はないが、ベンゾアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、スチルベンベンゼン系化合物等を挙げることができる。

【0022】具体的に化合物名を示せば、例えば、特開昭59-194393号公報に開示されているものを挙げることができる。その代表例としては、2, 5-ビス(5, 7-ジ-*tert*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1, 3, 4-チアジアゾール、4, 4'-ビス(5, 7-*tert*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン、4, 4'-ビス(5, 7-ジ-2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]スチルベン、2, 5-ビス(5, 7-ジ-*tert*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、2, 5-ビス[5- α , α -ジメチルベンジル-2-ベンゾオキサゾリル]チオフェン、2, 5-ビス[5, 7-ジ-2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]-3, 4ジ-*tert*-ブチルチオフェン、2, 5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、4, 4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)ビフェニル、5-メチル-2-[2-(4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル)ビニル]ベンゾオキサゾール、2-[2-(4-*tert*-ブチルフェニル)ビニル]2-[1, 2-d]オキサゾール等のベンゾオキサゾール系、2-2'-(*p*-フェニレンジエチレン)-ビスベンゾアゾール等のベンゾアゾール系、2-[2-(4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル)ビニル]ベンゾイミダゾール、2-[2-(4-カルボキシフェニル)ビニル]ベンゾイミダゾール等のベンゾイミダゾール系等の蛍光増白剤を挙げることができる。さらに、他の有用な化合物は、ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ1971, 628～637頁および640頁に列挙されている。

【0023】前記キレート化オキシノイド化合物としては、例えば特開昭63-295699号公報に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ペンゾ[*f*]-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノール

リチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノール)メタン]等の8-ヒドロキシキノリ系金属錯体やジリチウムエントリジオン等を挙げることができる。

【0024】また、前記スチルベンベンゼン系化合物としては、例えば欧州特許第0319881号明細書や欧州特許第0373582号明細書に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、1, 4-ビス(2-メチルスチル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-メチルスチル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-メチルスチル)ベンゼン、ジスチルベンゼン、1, 4-ビス(2-エチルスチル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-エチルスチル)ベンゼン、1, 4-ビス(2-メチルスチル)-2-メチルベンゼン、1, 4-ビス(2-メチルスチル)-2-エチルベンゼン等を挙げることができる。

【0025】また、特開平2-252793号公報に開示されているジスチルピラジン誘導体も発光層の材料として用いることができる。その代表例としては、2, 5-ビス(4-メチルスチル)ピラジン、2, 5-ビス(4-エチルスチル)ピラジン、2, 5-ビス[2-(1-ナフチル)ビニル]ピラジン、2, 5-ビス(4-メチルシスチル)ピラジン、2, 5-ビス[2-(4-ビフェニル)ビニル]ピラジン、2, 5-ビス[2-(1-ビフェニル)ビニル]ピラジン等を挙げることができる。その他のものとして、例えば欧州特許第0387715号明細書に開示されているポリフェニル系化合物も発光層の材料として用いることもできる。

【0026】さらに、上述した蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、およびスチルベンベンゼン系化合物等以外に、例えば12-フタロベリノン(J. Appl. Phys., 第27巻, L713 (1988年))、1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン(以上Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799 (1990年))、ナフタリミド誘導体(特開平2-305886号公報)、ペリレン誘導体(特開平2-189890号公報)、オキサジアゾール誘導体(特開平2-216791号公報、または第38回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体)、アルダジン誘導体(特開平2-203993号公報)、ピラジリン誘導体(特開平2-220394号公報)、シクロペンタジエン誘導体(特開平2-289675号公報)、ピロロピロール誘導体(特開平2-296891号公報)、スチルアミン誘導体(Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799 (1990年))、クマリン系化合物(特開平2-191694号公報)、国際公開公報WO90/13148やAppl. Phys. Lett., vol 58, 18, P1982(1991)

に記載されているような高分子化合物等も、発光層の材料として用いることができる。

【0027】本発明では、特に発光層の材料として、芳香族ジメチリデン系化合物（欧州特許第0388768号明細書や特開平3-231970号公報に開示のもの）を用いることが好ましい。具体例としては、1,4-フェニレンジメチリデン、4,4'-フェニレンジメチリデン、2,5-キシレンジメチリデン、2,6-ナフチレンジメチリデン、1,4-ビフェニレンジメチリデン、1,4-テラフェニレンジメチリデン、9,10-アントラセンジメチリデン、4,4'-ビス（2,2'-ジテトラフルフェニル）ビフェニル、4,4'-ビス（2,2'-ジフェニル）ビフェニル等、およびそれらの誘導体を挙げることができる。

【0028】このようにして形成される発光層の厚さについては特に限定はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常5nm〜5μmの範囲が好ましい。有機EL素子における発光層は、電界印加時に、陽極または正孔注入層から正孔を注入することができ、かつ陰極または電子注入層から電子を注入することができる注入機能、注入された電荷（電子と正孔）を電界の方で移動させる輸送機能、電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる発光機能等を有している。なお、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさとの間には違いがあっても構わない。また、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があってもよいが、少なくともどちらか一方を移動させることが好ましい。

【0029】④正孔注入層
必要に応じて設けられる正孔注入層の材料としては、従来より光伝導材料の正孔注入材料として慣用されているものや有機EL素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。正孔注入層の材料は、正孔の注入、電子の障壁性のいづれかを有するものであり、有機物あるいは無機物のどちらでもよい。

【0030】具体例としては、例えばトリアゾール誘導体（米国特許3,112,197号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許3,189,447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポリアリールアルカン誘導体（米国特許3,615,402号明細書、同第3,820,989号明細書、同第3,542,544号明細書、特公昭45-5555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラゾール誘導体およびピラゾール誘導体（米国特許第3,180,729号明細書、同第4,278,746号明細書、特開昭55-8

8064号公報、同55-88065号公報、同49-10537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-453435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第3,567,450号明細書、同第3,180,703号明細書、同第3,240,597号明細書、同第3,658,520号明細書、同第4,232,103号明細書、同第4,175,961号明細書、同第4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第3,526,501号明細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許第3,257,203号明細書等に開示のもの）、スチリルアントラセン誘導体（特開昭56-46234号公報等参照）、フルオレン誘導体（特開昭54-110837号公報等参照）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-4760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照）、スチルベン誘導体（特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93445号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照）、シラザン誘導体（米国特許第4,950,950号明細書）、ポリシラン系（特開平2-204996号公報）、アニリン系系重合体（特開平2-282263号公報）、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー（特にチオフェンオリゴマー）等を挙げることができる。

【0031】正孔注入層の材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物（特開昭63-295696号公報等に開示のもの）、芳香族第三級アミン化合物およびスチルルアミン化合物（米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-19634号公報、同54-64299号公報、同55-

79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照)、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0032】上記ポリフィリン化合物の代表例としては、ポルフィン、1, 10, 15, 20-テトラフエニル-21H, 23H-ポルフィン銅(II)、1, 10, 15, 20-テトラフエニル-21H, 23H-ポルフィン亜鉛(II)、1, 10, 15, 20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H, 23H-ポルフィン、シリコンフタロシアニンオキシド、アルミニウムフタロシアニクロリド、フタロシアニン(無金属)、ジリチウムフタロシアニン、銅テトラメチルフタロシアニン、銅フタロシアニン、クロムフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、鉛フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキシド、Mgフタロシアニン、銅オクタメチルフタロシアニン等を挙げることができる。

【0033】また、前記芳香族第三級アミン化合物およびステリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-メチルフエニル)=[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン、2, 2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノフェニル、1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフエニル)フェニルメタン、ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジ-*p*-トリルアミノフェニル、N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジ-*p*-トリルアミノフェニルエーテル、4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、N, N, N-トリ(4-*p*-トリルアミノ、4-ジ-*p*-トリルアミノ)-4-*p*-トリルアミノ)スチリル]スチルベン、4-N, N-ジフェニルアミノ-2-ジフェニルビニル]ベンゼン、3-メチル-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベン、N-フェニルカルバゾール等を挙げることができる。また、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチルジニル系化合物も、正孔注入層の材料として使用することができる。

【0034】正孔注入層としての厚さは特に制限されないが、通常は5nm~5μmである。この正孔注入層は、上述した材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる複層構造であってもよい。

【0035】⑤電子注入層

必要に応じて設けられる電子注入層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

【0036】具体例としては、ニトロ置換フルオレノン誘導体、特開昭57-149259号公報、同58-55450号公報、同63-104061号公報等に開示されているアントラキノジメタン誘導体、Polymer Preprints, Japan Vol. 37, No. 3(1988)p.681等に記載されているジフェニルキノ誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンピレン等の複素環式トラカルボン酸無水物、カルボジミド、Japanese Journal of Applied Physics, 27, L 269(1988)、特開昭60-69657号公報、同61-143764号公報、同61-148159号公報等に開示されているフルオレニルジメタン誘導体、特開昭61-225151号公報、同61-233750号公報等に開示されているアントラキノジメタン誘導体およびアントロン誘導体、Appl. Phys. Lett., 55, 15, 1489号前述の第38回応用物理学会関係会議で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体、特開昭59-194393号公報に開示されている一連の電子伝達性化合物等が挙げられる。なお、特開昭59-194393号公報では前記電子伝達性化合物を発光層の材料として開示しているが、本発明者の検討によれば、電子注入層の材料としても用いることができることが明らかとなった。

【0037】また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、具体的にはトリス(8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5, 7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5, 7-ジプロモ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム等や、これらの金属錯体の中心金属がIn, Mg, Cu, Ca, Sn、またはPbに置き代わった金属錯体等も電子注入層の材料として用いることができる。その他に、メタルフリーあるいはメタルフタロシアニンまたはそれらの末端がアルキル基、スルホン基等で置換されているものも望ましい。また、発光層の材料として例示したジスチルピラジン誘導体も、電子注入層の材料として用いることができる。

【0038】電子注入層としての厚さは特に制限されないが、通常は5nm~5μmである。この電子注入層は、上述した材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる複層構造であってもよい。

【0039】2. 封止層
前記構造体の外側に配設される封止層は、素子内部に酸素や水分の侵入を防止するために設けられる。本発明に用いられる封止層は、封止層形成モノマーを蒸着重合によって前記構造体の外側に積層して形成する。

【0040】①蒸着重合

本発明に用いられる蒸着重合とは、真空蒸着の際の加熱によりモノマーの重合が起る現象のことをいい、例えば封止層形成材料を、圧力が $10^{-1} \sim 10^{-2}$ Paの真空層中で、 300°C 以下の温度で加熱し、封止層形成モノマーを昇華させ、その昇華の際に重合させて、前記構造体上に積層させることができる。また、他の具体例としてはボートにシャッターを取り付けておき、ボートを加熱して封止層形成モノマーが重合を始めた時にシャッターを開け、それを前記構造体上に積層させることができる。さらに他の具体例としては、封止層形成モノマー、またはオリゴマーを前記構造体上に積層させ、それを 200°C 以下で加熱することもできる。この場合加熱しないで重合させてもよい。

【0041】②封止層形成モノマー

本発明に用いられる封止層形成モノマーとしては、上記蒸着重合によって構造体上に積層され、封止層を形成するものであれば特に制限はないが、たとえばエポキシ系モノマー、光重合をするケイ皮酸エステル類モノマー、および熱重合をするカルベン類モノマーからなる群から選ばれ、一以上のモノマーからなるものを挙げることができる。たとえば、エポキシ系モノマーとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ステレンオキシド、ケイ皮酸エステルモノマーとしては、ケイ皮酸エチル、ケイ皮酸ペンツォイト等を挙げることができ、カルベン類モノマーとしては、イソシアノ酢酸エチル、フェニルイソシアナート、ジアゾブタン等を挙げることができる。

【0042】③重合条件

重合条件については、特に制限はなく、封止層形成モノマーの種類に応じて適宜選択することができる。たとえば、封止層形成モノマーとして光重合するケイ皮酸エステルモノマーを用いる場合には紫外線を照射しながら積層、形成（蒸着）し、熱重合するカルベン類モノマーを用いる場合には蒸着時にボートを $50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ で加熱しながら蒸着することを挙げることができる。

【0043】エポキシ系モノマーを用いる場合には、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブテンオキシド、ステレンオキシド等をボートの温度を $20 \sim 200^{\circ}\text{C}$ で加熱しながら蒸着することを挙げることができる。重合により激しい発熱反応が起る場合、原料を加熱する必要があることもある。重合反応の起る場所はボート内、ガス状態時、積層時、形成時のいずれでもよく、連続して重合させてもよい。また、モノマー、オリゴマー、ポリマーのいずれの状態でも蒸着させてもよい。従来、無機E.L.素子の場合にはエポキシ樹脂を溶剤塗布法を用いて積層し、封止層を形成してきたが、有機E.L.素子の場合には、溶剤の使用によって有機物質を含む構造体を汚染したり溶解せしめることがあり、そのまま適用することはできなかった。しかし、溶剤を使用しない本発

明の方法を用いることにより、エポキシ樹脂を用いて封止層を形成することが可能となった。

【0044】蒸着される封止層の厚さについては、特に制限はないが $1 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ が好ましい。

【0045】なお、この封止層と構造体との間に、またはこの封止層のさらに外側に、酸素や水分を遮断、吸収、吸蔵もしくは消費する物質、またはその物質を含有する材料からなる保護層、または封止層を形成してもよい。

【0046】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。透明なガラス基板（HOYA社製、商品名：NA-45）の表面を研磨し、微細な表面凹凸をなくした後、通常の有機洗浄処理を施し、さらにITOの成膜の直前に UV/O_2 を用いた光洗浄処理を行った後、真空蒸着にてシート抵抗が約 $10 \Omega/\square$ のITOを成膜し、透明電極からなる陽極を形成した。この後、真空槽内を 5×10^{-2} Paまで減圧し、トリフェニルジアミン（TPDA）の入ったボートを 220°C まで加熱し、真空蒸着により 1000\AA 形成し、補助層とした。引き続きトリス（8-キノリノールアルミニウム（ $\text{Al}1\text{q}_3$ ）を昇華精製したもの）を蒸着源とし、 230°C まで加熱し、真空蒸着により 1000\AA の有機発光薄膜を形成し、ついで Mg-In を蒸着源とし 1500\AA 電子ビーム蒸着により形成し、陰極を形成した。最後に、ブテンオキシドをボート温度 100°C に加熱すると、重合しながらか蒸着を開始した。これを $5 \mu\text{m}$ 形成し封止層とした。この素子を実大気中 25°C で $6 \text{V} \sim 3 \text{mA}/\text{cm}^2$ で初期輝度 $100 \text{cd}/\text{m}^2$ で駆動したところ、半減時間とは 2615 時間であった。

【0047】比較例1

封止層としてポリバラキシレンを用い、 750°C に加熱し、 $5 \mu\text{m}$ 形成したこと以外は実施例1と同様にして素子を作製し、実施例1と同様にして半減寿命を測定したところ、 1295 時間であった。

【0048】実施例2

封止層形成モノマーとしてステレンオキシドを用い、 120°C で蒸着重合したこと以外は実施例1と同様に素子を作製し、実施例1と同様にして半減寿命を測定したところ、 2918 時間であった。

【0049】実施例3

封止層形成モノマーとしてケイ皮酸エチルを用い、蒸着槽内に取り付けていた紫外線照射装置で光重合を行いながら 150°C でボートを加熱したこと以外は実施例1と同様に素子を作製し、実施例1と同様にして半減寿命を測定したところ、 1812 時間であった。

【0050】

【発明の効果】以上、説明したように本発明によって封止層形成時の熱による劣化を防止し、長期に亘って安定な発光特性が維持されるとともに長寿命の有機E.L.素子

を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の具体例を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

1…基板

2…陽極

3…有機発光材料

4…陰極

5…封止層

10…構造体

20…有機EL素子

【図1】

